

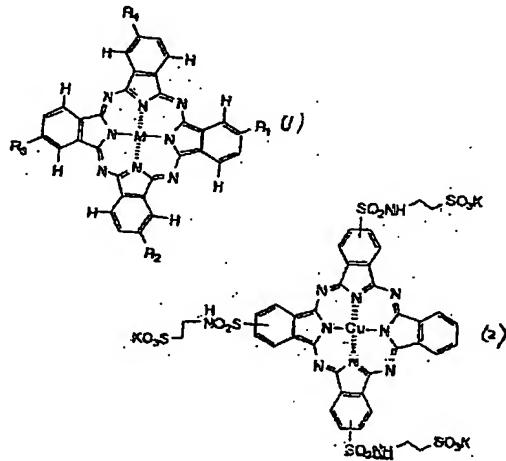
2002-285050

[Problem]

The problems are to provide a method of improving ozone resistance with which a colored image or coloring material excelling in color hue and fastness (in particular, the fastness to ozone) can be attained and which is applicable to a variety of colored compositions including an ink composition used for a printing process such as inkjet recording, an ink sheet as a thermal transfer type image-forming material, a toner for electrophotographic use, a colored composition for the color filter used in an LCD, PPD or CCD, a dyeing solution used for the dyeing of various fabrics, etc.

[Means for Resolution]

The ozone resistance of a colored image-forming material is improved by using a phthalocyanine dye having an oxidation potential nobler than 1.0 V (vs SCE) and represented by general formula (1). A specific example is shown by general formula (2).



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-285050

(P2002-285050A)

(43)公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00
C 0 9 B 47/067
C 0 9 K 15/32

識別記号

F I

テ-マコ-ト⁸ (参考)

C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
C 0 9 B 47/067
C 0 9 K 15/32
C 0 7 D 487/22

2 C 0 5 6
E 2 H 0 8 6
4 C 0 5 0
Z 4 H 0 2 5
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-87690 (P2001-87690)

(22)出願日

平成13年3月26日 (2001.3.26)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 野呂 正樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 立石 桂一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

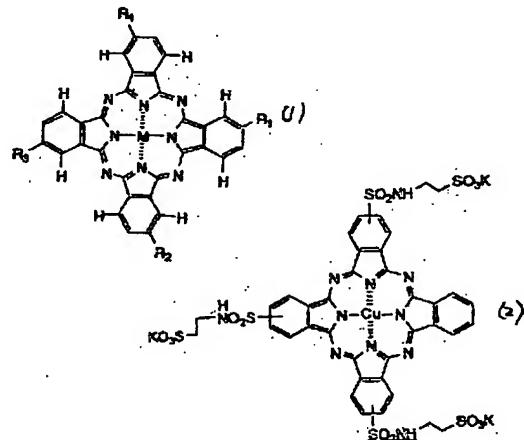
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フタロシアニン色素を用いたオゾン耐性改良方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PPDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物等に応用できる、色相と堅牢性(特に耐オゾン性)に優れた着色画像や着色材料を与える、オゾン耐性の改良方法を提供する。

【解決手段】 酸化電位が1.0V (v s SCE) よりも貴である一般式(1)で示されるフタロシアニン色素を使用して、着色画像材料のオゾン耐性を改良する。式(2)に具体例を示す。



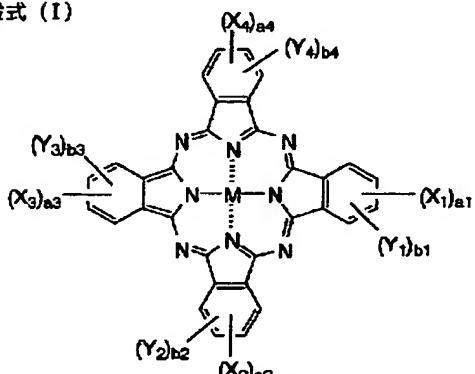
【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であるフタロシアニン色素を使用することを特徴とする着色画像材料のオゾン耐性改良方法。

【請求項2】 フタロシアニン色素が下記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素であることを特徴とする請求項1に記載のオゾン耐性改良方法。

【化1】

一般式(I)

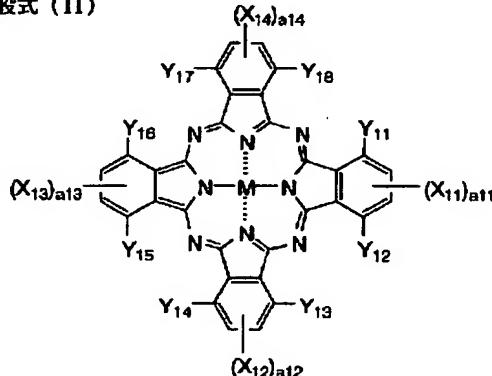


式(I)中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ独立に、 $-SO-Z_1$ 、 $-SO_2-Z_1$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ またはスルホ基を表す。ここで、 Z_1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 R_2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。 a_1 ～ a_4 、 b_1 ～ b_4 はそれぞれ X_1 ～ X_4 および Y_1 ～ Y_4 の置換基を表し、 a_1 ～ a_4 はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。 b_1 ～ b_4 はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。なお、 a_1 ～ a_4 及び b_1 ～ b_4 が2以上の整数を表すとき、複数の X_1 ～ X_4 および Y_1 ～ Y_4 はそれぞれ同一でも異なっていても良い。Mは水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項3】 前記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン色素である請求項2に記載のオゾン耐性改良方法。

【化2】

一般式(II)



20

30

40

50

式(II)中、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} はそれぞれ独立に、 $-SO-Z_{11}$ 、 $-SO_2-Z_{11}$ 、 $-SO_2NR_{11}R_{12}$ またはスルホ基を表す。 Z_{11} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_{11} は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_{12} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} および Y_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有してもよい。 a_{11} ～ a_{14} 、 b_{11} ～ b_{14} はそれぞれ X_{11} ～ X_{14} および Y_{11} ～ Y_{14} の置換基を表し、 a_{11} ～ a_{14} はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。 b_{11} ～ b_{14} はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。なお、 a_{11} ～ a_{14} 及び b_{11} ～ b_{14} が2以上の整数を表すとき、複数の X_{11} ～ X_{14} および Y_{11} ～ Y_{14} はそれぞれ同一でも異なっていても良い。Mは水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

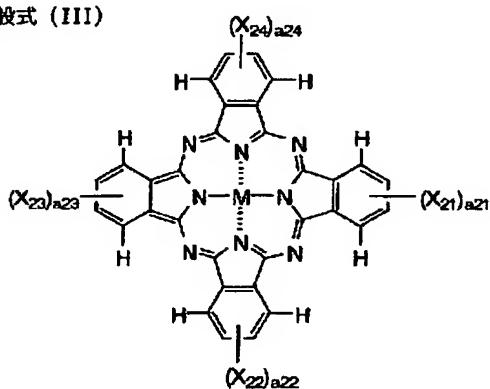
オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシリル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、それぞれ独立に0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a_{11} \sim a_{14}$ が2を表すとき、2つの $X_{11} \sim X_{14}$ はそれぞれ同一でも異なっていても良い。Mは水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項4】 前記一般式(I)または一般式(II)で表されるフタロシアニン色素において、フタロシアニン色素が、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個有するフタロシアニン色素(ここで、イオン性親水性基は、カルボキシル基、スルホ基または4級アンモニウム基を表し、それぞれ同一であっても異なっても良い。)であることを特徴とする請求項2又は3に記載のオゾン耐性改良方法。

【請求項5】 前記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン色素である請求項2に記載のオゾン耐性改良方法。

【化3】

一般式(III)



式(III)中、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に、 $-SO-Z_{21}$ 、 $-SO_2-Z_{21}$ 、 $-SO_2NR_{21}$ 、 R_{22} またはスルホ基を表す。 Z_{21} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_{21} は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 R_{22} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

す。 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ の置換基数を表し、それぞれ独立に0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ が2を表すとき、2つの $X_{21} \sim X_{24}$ はそれぞれ同一でも異なっていても良い。Mは水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のフタロシアニン色素を含有するインクジェット記録用インク組成物を用いることを特徴とする着色画像材料のオゾン耐性改良方法。

【請求項7】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、請求項6に記載のインクジェット記録用インク組成物を用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フタロシアニン色素を用いた、着色画像材料のオゾン耐性改良方法、特にシアニン色インクジェット記録用水溶性インクに適用した、オゾン耐性を改良したインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、ディスプレーではLCDやPDPにおいて、撮影機器ではCCDなどの電子部品においてカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の三原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

【0003】 インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。

【0004】 このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは

は分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価入手できることが要求されている。

【0005】特に、良好なシアン色相を有し、光及び環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0006】インクジェット記録用水溶性インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系やトリフェニルメタン系が代表的である。

【0007】最も広範囲に報告され、利用されている代表的なフタロシアニン色素としては、以下の①～⑥で分類されるフタロシアニン誘導体が挙げられる。

① Direct Blue 86 又は Direct Blue 199 のような銅フタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc- (SO₃Na)_m : m=1～4 の混合物]。

【0008】②特開昭62-190273号、特開昭63-28690号、特開昭63-306075号、特開昭63-306076号、特開平2-131983号、特開平3-122171号、特開平3-200883号、特開平7-138511号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc- (SO₃Na)_m (SO₂NH₂)_n : m+n=1～4 の混合物]。

【0009】③特開昭63-210175号、特開昭63-37176号、特開昭63-304071号、特開平5-171085号、WO 00/08102号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc- (CO₂H)_m (CONR₁R₂)_n : m+n=0～4 の混合物]。

【0010】④特開昭59-30874号、特開平1-126381号、特開平1-190770号、特開平6-16982号、特開平7-82499号、特開平8-34942号、特開平8-60053号、特開平8-13745号、特開平8-310116号、特開平10-140063号、特開平10-298463号、特開平11-29729号、特開平11-320921号、EP 173476A2号、EP 468649A1号、EP 559309A2号、EP 596383A1号、DE 3411476号、US 6086955号、WO 99/13009号、GB 2341868A号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc- (SO₃H)_m (SO₂NR₁R₂)_n : m+n=0～4 の数、且つ、m ≠ 0]。

【0011】⑤特開昭60-208365号、特開昭61-2772号、特開平6-57653号、特開平8-60052号、特開平8-295819号、特開平10-130517号、特開平11-72614号、特表平

11-515047号、特表平11-515048号、EP 196901A2号、WO 95/29208号、WO 98/49239号、WO 98/49240号、WO 99/50363号、WO 99/67334号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc- (SO₃H)₁ (SO₂NH₂)_m (SO₂NR₁R₂)_n : 1+m+n=0～4 の数]

【0012】⑥特開昭59-22967号、特開昭61-185576号、特開平1-95093号、特開平3-195783号、EP 649881A1号、WO 00/08101号、WO 00/08103号等に記載のフタロシアニン色素[例えば、Cu-Pc- (SO₂NR₁R₂)_n : n=1～5 の数]

【0013】現在一般に広く用いられている Direct Blue 86 又は Direct Blue 199 に代表され、また上記文献等にも記載があるフタロシアニン色素は、マゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、酸性条件下ではグリーン味の色相であり、シアンインクには不適当である。そのためこれららの色素をシアンインクとして用いる場合は中性からアルカリ性の条件下で使用するのが最も適している。しかしながら、インクが中性からアルカリ性でも、用いる被記録材料が酸性紙である場合、印刷物の色相が大きく変化する可能性がある。

【0014】さらに、昨今環境問題として取りあげられることの多い酸化窒素ガスやオゾン等の酸化性ガスによってもグリーン味に変色及び消色し、同時に印字濃度も低下してしまう。

【0015】一方、トリフェニルメタン系については、色相は良好であるが、耐光性、耐オゾンガス性等において非常に劣る。

【0016】今後、使用分野が拡大して、広告等の展示物に広く使用されると、光や環境中の活性ガスに曝される場合が多くなるため、特に良好な色相を有し、光堅牢性および環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）に対する堅牢性に優れた色素及びインク組成物がますます強く望まれるようになる。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たすシアン色素（例えば、フタロシアニン色素）及びシアンインクを捜し求めるることは、極めて難しい。

【0017】これまで、耐オゾンガス性を付与したフタロシアニン色素としては、特開平3-103484号、特開平4-39365号、特開2000-303009号等が開示されているが、いずれも色相と光及び酸化性ガス堅牢性を両立させるには至っていないのが現状である。特に耐オゾンガス性に関しては指針となる色素の性質について報告された例は今までに無かった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題

とする。即ち、本発明は、1) 色相と堅牢性(特に耐オゾン性)に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCD、PPDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物等に応用できる、オゾン耐性の改良方法を提供し、2) 特に、フタロシアニン色素誘導体の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相と光堅牢性及びガス堅牢性(特に、オゾンガス)の高いフタロシアニン色素誘導体を詳細に検討したところ、従来知られていない特定の酸化電位を有する色素、更には、特定の色素構造(特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入)を有する色素、好ましくは下記一般式(I)、(II)または(III)で表されるフタロシアニン色素により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

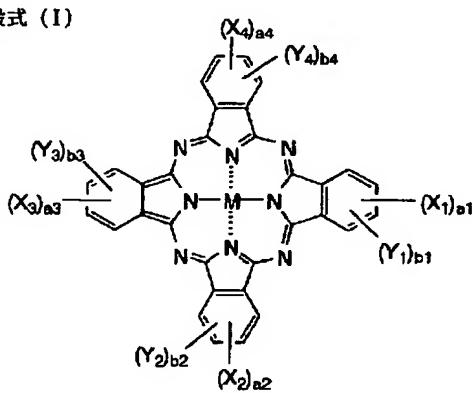
【0020】(1) 酸化電位が1.0V(v s SC E)よりも貴であるフタロシアニン色素を使用することを特徴とする着色画像材料のオゾン耐性改良方法。

【0021】(2) フタロシアニン色素が下記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素であることを特徴とする上記(1)に記載のオゾン耐性改良方法。

【0022】

【化4】

一般式(I)



【0023】式(I)中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ独立に、 $-SO_2Z_1$ 、 SO_2Z_1 、 CO_2N 、 R_1R_2 またはスルホ基を表す。ここで、 Z_1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 R_1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。

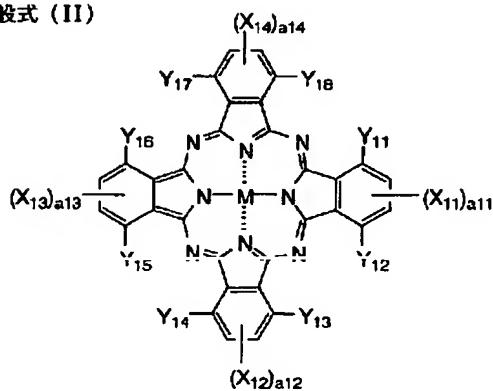
す。 R_2 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 R_3 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレトイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 a_1 ～ a_4 、 b_1 ～ b_4 はそれぞれ X_1 ～ X_4 および Y_1 ～ Y_4 の置換基数を表し、 a_1 ～ a_4 はそれぞれ独立に0～4の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。 b_1 ～ b_4 はそれぞれ独立に0～4の整数を表す。なお、 a_1 ～ a_4 及び b_1 ～ b_4 が2以上の整数を表すとき、複数の X_1 ～ X_4 および Y_1 ～ Y_4 はそれぞれ同一でも異なるっていても良い。 M は水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【0024】(3) 前記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素が、下記一般式(II)で表されるフタロシアニン色素である上記(2)に記載のオゾン耐性改良方法。

【0025】

【化5】

一般式(II)



【0026】式(II)中、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14}

はそれぞれ独立に、 $-SO-Z_{11}$ 、 $-SO_2-Z_{11}$ 、 $-SO_2NR_{11}R_{12}$ またはスルホ基を表す。 Z_{11} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_{11} は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 R_{12} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} および Y_{18} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ $X_{11} \sim X_{14}$ の置換基数を表し、それぞれ独立に0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a_{11} \sim a_{14}$ が2を表すとき、2つの $X_{11} \sim X_{14}$ はそれぞれ同一でも異なっていても良い。 M は水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

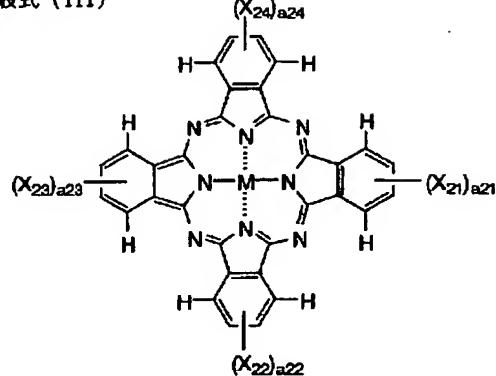
【0027】(4) 前記一般式(I)または一般式(I)で表されるフタロシアニン色素において、フタロシアニン色素が、一分子中にイオン性親水性基を少なくとも4個有するフタロシアニン色素(ここで、イオン性親水性基は、カルボキシル基、スルホ基または4級アミノニウム基を表し、それ同一であっても異なっても良い。)であることを特徴とする上記(2)又は(3)に記載のオゾン耐性改良方法。

【0028】(5) 前記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素が、下記一般式(III)で表されるフタロシアニン色素である上記(2)に記載のオゾン耐性改良方法。

【0029】

【化6】

一般式(III)



【0030】式(III)中、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} および X_{24} はそれぞれ独立に、 $-SO-Z_{21}$ 、 $-SO_2-Z_{21}$ 、 $-SO_2NR_{21}R_{22}$ またはスルホ基を表す。 Z_{21} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 R_{21} は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、 R_{22} は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換のヘテロ環基を表す。 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ $X_{21} \sim X_{24}$ の置換基数を表し、それぞれ独立に0～2の整数を表すが、すべてが同時に0になることは無い。なお、 $a_{21} \sim a_{24}$ が2を表すとき、2つの $X_{21} \sim X_{24}$ はそれぞれ同一でも異なっていても良い。 M は水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

【0031】(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載のフタロシアニン色素を含有するインクジェット記録用インク組成物を用いることを特徴とする着色画像材料のオゾン耐性改良方法。

(7) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に、上記(6)に記載のインクジェット記録用インク組成物を用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0032】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

【フタロシアニン色素】本発明では酸化電位が1.0V(v s SCE)よりも貴であるフタロシアニン色素が用いられる。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V(v s SCE)よりも貴であるものがより好ましく、1.15V(v s SCE)よりも貴である。

ものが最も好ましい。

【0033】酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著 “New Instrumental Methods in Electrochemistry” (1954年 Interscience Publishers社刊) やA. J. Bard他著 “Electrochemical Methods” (1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0034】具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著 “電気化学測定法” (1984年 技報堂出版社刊) 101～118 ページに記載がある。

【0035】 E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換れば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 σ_p 値を用いれば、本発明の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 、 X_{21} 、 X_{22} 、 X_{23} 、 X_{24} のように、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基といった σ_p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができますと言える。

【0036】ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、 「Lange' 50

s Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や 「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。

【0037】本発明では、上記フタロシアニン色素として、上記一般式 (I) で表されるフタロシアニン色素が好ましく用いられる。以下、一般式 (I) で表されるフタロシアニン色素について詳細に説明する。

【0038】前記一般式 (I) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ独立に $-SO-Z_1$ 、 $-SO_2-Z_1$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ またはスルホ基を表す。ここで、前述のように、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ が 2 以上の整数を表す場合は、複数の X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 はそれぞれ同一でも異なっていても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。

【0039】 Z_1 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0040】 R_1 は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0041】 R_2 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基を表し、特に置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0042】 R_1 、 R_2 および Z_1 が表す置換または無置換のアルキル基は、炭素原子数が 1～30 のアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z_1 、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0043】 R_1 、 R_2 および Z_1 が表す置換基を有する

シクロアルキル基または無置換のシクロアルキル基は、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ₁、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0044】R₁、R₂およびZ₁が表す置換基を有するアルケニル基または無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ₁、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0045】R₁、R₂およびZ₁が表す置換基を有するアラルキル基または無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。置換基の例としては、後述のZ₁、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が好ましい。

【0046】R₁、R₂およびZ₁が表すアリール基の置換基としては、後述のZ₁、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が挙げられ、中でもヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、4級アンモニウム基が更に好ましい。

【0047】R₁、R₂およびZ₁が表すヘテロ環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環してもよい。また、芳香族ヘテロ環であっても非芳香族ヘテロ環であってもよい。以下にR₁、R₂およびZ₁で表されるヘテロ環基を、置換位置を省略してヘテロ環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位

で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中では芳香族ヘテロ環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述のZ₁、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は、前記アリール基の好ましい置換基と、更に好ましい置換基は前記アリール基の更に好ましい置換基とそれ同じである。

【0048】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を表し、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0049】中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0050】Z₁、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

【0051】ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～30の直鎖または分岐鎖アルキル基、

炭素数7～30のアラルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数3～30の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3～30の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基で、詳しくは(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、N-エアルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、

トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基)等が挙げられる。

【0052】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

【0053】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

【0054】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5～30のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

【0055】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。前記アルケニル基としては、炭素原子数が2～30のアルケニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0056】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェニル基が含まれる。

【0057】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数

が7~30のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

【0058】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が含まれる。

【0059】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1~30のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

【0060】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1~30のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0061】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6~30のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0062】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2~30のアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオニアミド基、ベンズアミド基および3、5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

【0063】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6~30のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミ

ノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0064】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1~30のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0065】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0066】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1~30のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【0067】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6~30のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ基が含まれる。

【0068】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルコキカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキカルボニルアミノ基および無置換のアルコキカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2~30のアルコキカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキカルボニルアミノ基の例には、エトキカルボニルアミノ基が含まれる。

【0069】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すスルホニアミド基には、置換基を有するスルホニアミド基および無置換のスルホニアミド基が含まれる。前記スルホニアミド基としては、炭素原子数が1~30のスルホニアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記スルホニアミド基の例には、メタンスルホニアミド、ベンゼンスルホニアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホニアミドが含まれる。

【0070】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、ア

ルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0071】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

【0072】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すスルホニル基には、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基が含まれる。前記スルホニル基の例には、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基が含まれる。

【0073】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2~30のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0074】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

【0075】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。前記アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0076】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1~30のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0077】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0078】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換

のシリルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。

【0079】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7~30のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0080】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7~30のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0081】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0082】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0083】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。前記ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

【0084】Y₁、Y₂、Y₃およびY₄が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1~12のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0085】前記一般式(1)で表されるフタロシアニン色素は、イオン性親水性基を有することが好ましい。さらに、フタロシアニン色素一分子中、イオン性親水性基を少なくとも4個有するものが好ましく、更に、イオン性親水性基がスルホ基および/またはカルボキシル基であるのが好ましい、その中でもスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも4個有するものが特に好ましい。

【0086】 $a_1 \sim a_4$ 、 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ の置換基を表し、 $a_1 \sim a_4$ はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 $b_1 \sim b_4$ はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表す。ここで、 $a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ が 2 以上の整数を表すとき、複数の $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ はそれぞれ同一でも異なっていても良い。

【0087】 a_1 、 b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の 0 ~ 4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a_1 が 1 または 2 を表し、 b_1 が 3 または 2 を表す組み合わせであり、その中でも a_1 が 1 を表し、 b_1 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0088】 a_2 、 b_2 は、 $a_2 + b_2 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の 0 ~ 4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a_2 が 1 または 2 を表し、 b_2 が 3 または 2 を表す組み合わせであり、その中でも a_2 が 1 を表し、 b_2 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0089】 a_3 、 b_3 は、 $a_3 + b_3 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の 0 ~ 4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a_3 が 1 または 2 を表し、 b_3 が 3 または 2 を表す組み合わせであり、その中でも a_3 が 1 を表し、 b_3 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0090】 a_4 、 b_4 は、 $a_4 + b_4 = 4$ の関係を満たすそれぞれ独立の 0 ~ 4 の整数を表し、特に好ましいのは、 a_4 が 1 または 2 を表し、 b_4 が 3 または 2 を表す組み合わせであり、その中でも a_4 が 1 を表し、 b_4 が 3 を表す組み合わせが最も好ましい。

【0091】 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。M として好ましい物は、水素原子、金属原子としては、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi 等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO 等が挙げられる。また、水酸化物としては、Si(OH)₂、Cr(OH)₂、Sn(OH)₂ 等が挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、AlCl₃、SiCl₂、VCl₂、VCl₃、VOC₂、FeCl₃、GaCl₃、ZrCl₃ 等が挙げられる。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al 等が好ましく、Cu が最も好ましい。

【0092】 また、L (2 価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が 2 量体 (例えば、Pc-M-L-M-Pc) または 3 量体を形成してもよく、その時の M はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0093】 L で表される 2 価の連結基は、オキシ基-O-、チオ基-S-、カルボニル基-CO-、スルホニル基-SO₂-、イミノ基-NH-、またはメチレン基-CH₂- が好ましい。

【0094】 前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン色素として特に好ましい組み合わせは以下の通りである。

【0095】 $X_1 \sim X_4$ としては、それぞれ独立に -SO₂-Z または -SO₂NR₁R₂ が特に好ましい。

【0096】 Z₁ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0097】 R₁ はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0098】 R₂ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0099】 更に、R₁ と R₂ のうちの少なくとも一方がイオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基を置換基として有することがより好ましい。

【0100】 Y₁ ~ Y₄ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレド基、スルホニアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0101】 a₁ ~ a₄ はそれぞれ独立に 1 または 2 であることが好ましく、特に 1 であることが好ましい。b₁ ~ b₄ はそれぞれ独立に、3 または 2 であることが好ましく、特に 3 であることが好ましい。

【0102】 M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に特に Cu が最も好ましい。前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン色素はイオン性親水性基を含むことが好ましく、フタロシアニン色素一分子中、イオン性親水性基を少なくとも 4 個以上有するものがより好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも 4 個以上有するものが最も好ましい。

【0103】 前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0104】 前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン色素の中でも、上記一般式 (II) で表される構造のフタロシアニン色素がより好ましい。以下に本発明の一般式 (II) で表されるフタロシアニン色素について詳しく

述べる。

【0105】前記一般式(II)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は一般式(I)の中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、Mは一般式(I)中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0106】一般式(II)中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 8$ の範囲であるそれぞれ独立の1または2の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0107】一般式(II)で表されるフタロシアニン色素の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0108】 $X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に $-S O_2 - Z_{11}$ または $-S O_2 N R_{11} R_{12}$ が特に好ましい。

【0109】 Z_{11} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0110】 R_{11} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0111】 R_{12} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0112】更に、 R_{11} と R_{12} のうちの少なくとも一方がイオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基を置換基として有することがより好ましい。

【0113】 $Y_{11} \sim Y_{18}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0114】 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。

【0115】Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特に特にCuが最も好ましい。

【0116】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素の中でも、上記一般式(III)で表される構造の

フタロシアニン色素が更に好ましい。本発明の一般式(III)で表されるフタロシアニン色素について以下に詳しく述べる。

【0117】前記一般式(III)において、 $X_{21} \sim X_{24}$ は一般式(I)の中の $X_1 \sim X_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、Mは一般式(I)中のMと同義であり、好ましい例も同様である。

【0118】一般式(II)中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 8$ の範囲であるそれぞれ独立の1または2の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0119】一般式(III)で表されるフタロシアニン色素の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0120】 $X_{21} \sim X_{24}$ としては、それぞれ独立に $-S O_2 - Z_{21}$ または $-S O_2 N R_{21} R_{22}$ が特に好ましい。

【0121】 Z_{21} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0122】 R_{21} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0123】 R_{22} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0124】更に、 R_{21} と R_{22} のうちの少なくとも一方がイオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基を置換基として有することがより好ましい。

【0125】 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に1または2であることが好ましく、特に全てが1であることが好ましい。

【0126】Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特にCu、Ni、Zn、Alが好ましく、なかでも特に特にCuが最も好ましい。

【0127】前記一般式(I)で表されるフタロシアニン色素の中でも、上記一般式(III)で表される構造のフタロシアニン色素が更に好ましい。本発明の一般式(III)で表されるフタロシアニン色素について以下に詳しく述べる。

【0128】前記一般式(III)において、 $X_{21} \sim X_{24}$ は一般式(I)の中の $X_1 \sim X_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、Mは一般式(I)中の

Mと同義であり、好ましい例も同様である。

【0129】一般式 (II) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 8$ の範囲であるそれぞれ独立の 1 または 2 の整数を表し、特に好ましいのは $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$ であり、その中でも特に好ましいのは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ のときである。

【0130】一般式 (III) で表されるフタロシアニン色素の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0131】 $X_{21} \sim X_{24}$ としては、それぞれ独立に $-S$ O_2-Z_{21} または $-SO_2NR_{21}R_{22}$ が特に好ましい。

【0132】 Z_{21} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0133】 R_{21} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0134】 R_{22} はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、置換ヘテロ環基が最も好ましい。

【0135】更に、 R_{21} と R_{22} のうちの少なくとも一方がイオン性親水性基かイオン性親水性基を置換基として有する基を置換基として有することがより好ましい。

【0136】 $a_{21} \sim a_{24}$ はそれぞれ独立に 1 または 2 であることが好ましく、特に全てが 1 であることが好ましい。

【0137】M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、Al が好ましく、なかでも特に特に Cu が最も好ましい。

【0138】前記一般式 (II)、(III) で表されるフタロシアニン色素は、イオン性親水性基を含むことが好ましく、フタロシアニン色素分子中、イオン性親水性基を少なくとも 4 個以上有するものがより好ましく、特に、イオン性親水性基がスルホ基であるのが好ましい、その中でもスルホ基を少なくとも 4 個以上有するものが最も好ましい。

【0139】前記一般式 (II)、(III) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0140】水性媒体中に対する溶解性または分散性を 50

良好とするために、前記一般式 (I)、(II) および (III) で表されるフタロシアニン色素は、分子内に少なくとも 4 つ以上のイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および 4 級アンモニウムが含まれる。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン) および有機カチオン (例、テトラメチルグアニジウムイオン) が含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましい。またスルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも 4 個以上含むことが特に好ましい。

【0141】一般に、インクジェット記録用インク組成物として種々のフタロシアニン誘導体を使用することが知られている。前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避的に置換基 X_n ($n = 1 \sim 4$) および Y_m ($m = 1 \sim 4$) の置換位置異性体を含む場合があるが、これら置換位置異性体は互いに区別することなく同一誘導体として見なしている場合が多い。

【0142】本明細書中で定義するフタロシアニン色素において構造が異なる場合とは、前記一般式 (I) で説明すると、置換基 X_n ($n = 1 \sim 4$) および Y_m ($m = 1 \sim 4$) の構成原子種が異なる場合、数が異なる場合もしくは位置が異なる場合の何れかである。

【0143】本発明において、前記一般式 (I)、(II) および (III) で表されるフタロシアニン色素の構造が異なる (特に、置換位置) 誘導体を以下の三種類に分類して定義する。

【0144】(1) β -位置換型： (2 及び/又は 3 位、 6 及び/又は 7 位、 10 及び/又は 11 位、 14 及び/又は 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン色素)

【0145】(2) α -位置換型： (1 及び/又は 4 位、 5 及び/又は 8 位、 9 及び/又は 12 位、 13 及び/又は 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン色素)

【0146】(3) α 、 β -位混合置換型： (1 ～ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン色素)

【0147】本明細書中において、構造が異なる (特に、置換位置) フタロシアニン色素の誘導体を説明する場合、上記 β -位置換型、 α -位置換型、 α 、 β -位混合置換型を使用する。

【0148】本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井一小林共著、(株)アイビーシー発行「フタロシアニン化学と機能ー」(P. 1 ～ 62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 'Phthalocyanines - Properties and Applications' (P. 1 ～ 54) 等に記載、引用もしくはこれらに

類似の方法を組み合わせて合成することができる。

【0149】本発明の一般式(I)で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許00/17275、同00/08103、同00/08101、同98/41853、特開平10-36471号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、ヘテロ環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類か含まれる混合物として得られる。

【0150】前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入*



【0153】上記各式中、 X_p は上記一般式(II)における X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} または X_{14} に相当する。また Y_q または Y_q' はそれぞれ上記一般式(II)における Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} または Y_{18} に相当する。化合物Rにおいて、 M' はカチオンを表す。

【0154】一般式(IV) $\text{M}-(\text{Y})\text{d}$

【0155】一般式(IV)中、 M は前記一般式(I)および(II)のMと同義であり、Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトナート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

【0156】即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を高くするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、この合成法は一般式(I)の合成法として前記した合成方法と比較して極めて優れたものである。

【0157】一般式(IV)で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜

*すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ないので、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン色素が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい。

【0151】それに対して、上記一般式(II)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記構造式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)および/またはジイミノイソイントリン誘導体(化合物Q)を一般式(IV)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記構造式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(IV)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる。

【0152】

【化7】

鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0158】一般式(IV)で表される金属誘導体とフタロニトリル化合物P~Rの使用量は、特に限定的ではないが、モル比で1:3~1:6が好ましい。

【0159】反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80℃以上、好ましくは30℃以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-ヘキサンオール、シクロヘキサンオール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサンオール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1~100重量倍、好ましくは5~20重量倍である。

【0160】反応において触媒として1、8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量

はフタロニトリル化合物1モルに対して、0.1～10倍モル好ましくは0.5～2倍モルである。

【0161】反応温度は80～300℃、好ましくは100～250℃の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130～230℃の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80℃以下では反応速度が極端に遅い。300℃以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0162】反応時間は2～20時間、好ましくは5～15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5～10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間以下では未反応原料が多く存在し、20時間以上ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0163】これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。

【0164】すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー（例えば、ゲルペーメーションクロマトグラフィー (SEPHADEX™ LH-20 : Pharmacia 製) 等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、提供することができる。

【0165】あるいは反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

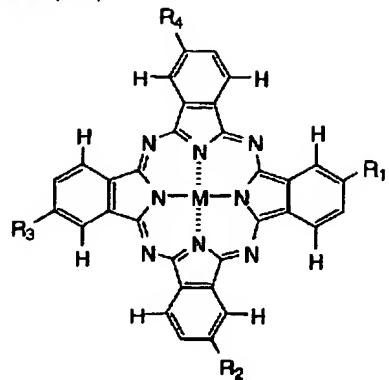
【0166】また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷にあけ中和して、あるいは中和せずに、有機溶媒／水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、提供することができる。

【0167】かくして得られる前記一般式 (II) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、Xpの各置換位置における異性体である下記一般式 (a-1)～(a-4) で表される化合物の混合物となっている。

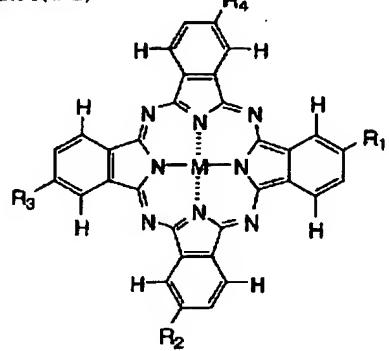
【0168】

【化8】

一般式(a-1)



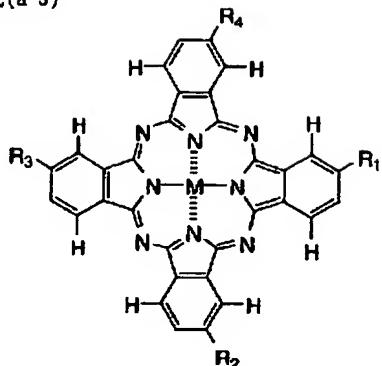
一般式(a-2)



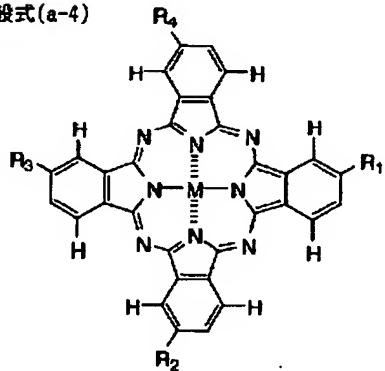
【0169】

【化9】

一般式(a-3)



一般式(a-4)



【0170】すなわち、前記一般式 (a-1) ~ (a-4) で表される化合物は、 β -位置換型 (2 及びまたは 3 位、6 及びまたは 7 位、10 及びまたは 11 位、14 及びまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン色素) である。

【0171】本発明における一般式 (II) の化合物は β -位置換型にあたる。 α 、 β -位混合置換型化合物は置換基の位置、数の異なる化合物の混合物であり、 β -位置換型化合物は置換基の位置の異なる化合物の混合物である。本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が 1.0V (v s SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、中でも α 、 β -位混合置換型よりは β -位置換型の方が色相・光堅牢性・オゾンガス耐性等において優れている傾向にあった。

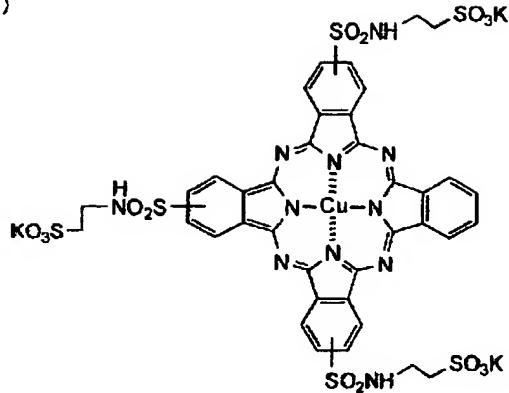
【0172】前記一般式 (I) または (II) で表されるフタロシアニン色素の具体例 (例示化合物 101 ~ 143) を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン色素は、下記の例に限定されるものではない。

【0173】

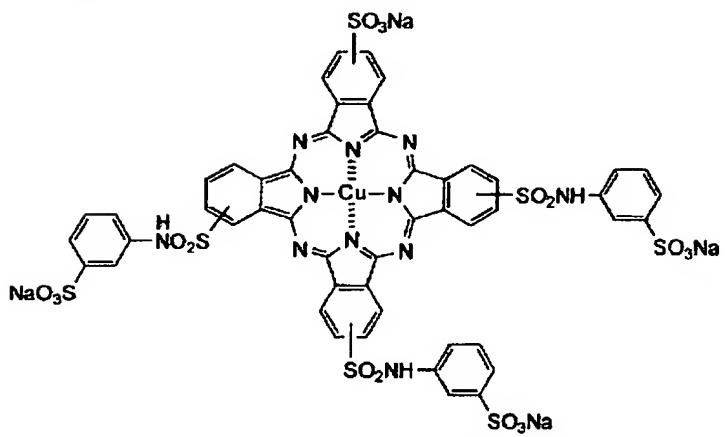
【化10】

例示化合物

(101)



(102)

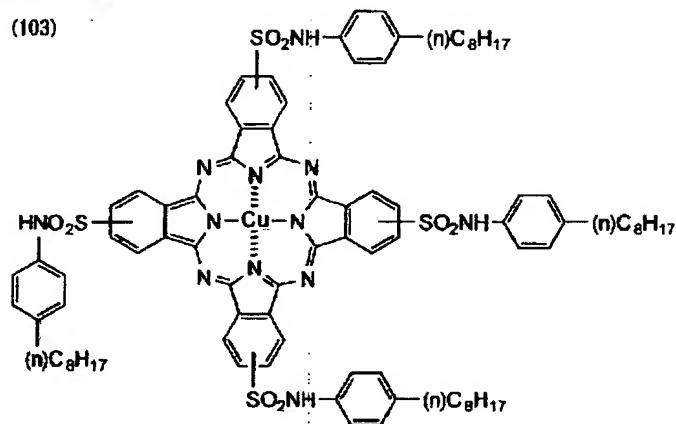


【0 1 7 4】

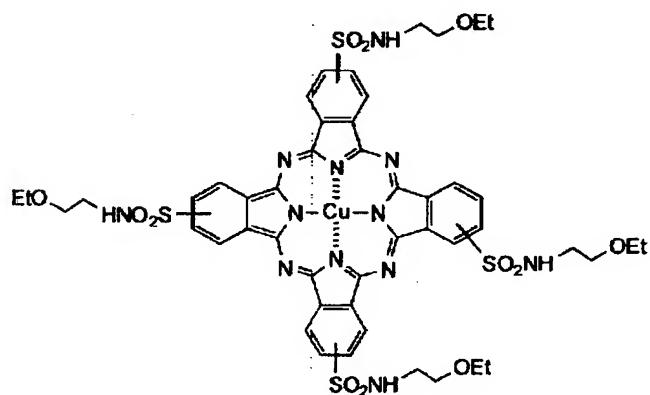
【化 1 1】

例示化合物

(103)



(104)

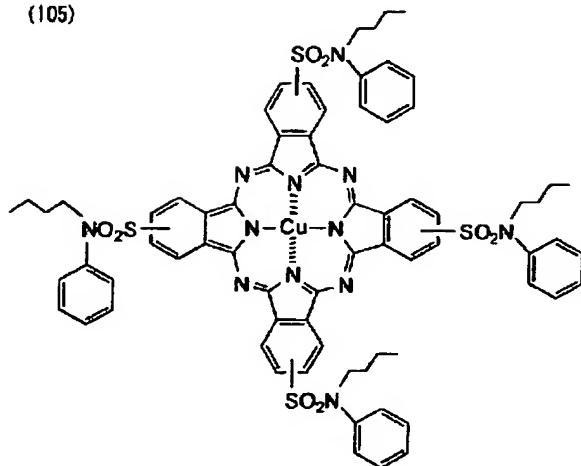


【0175】

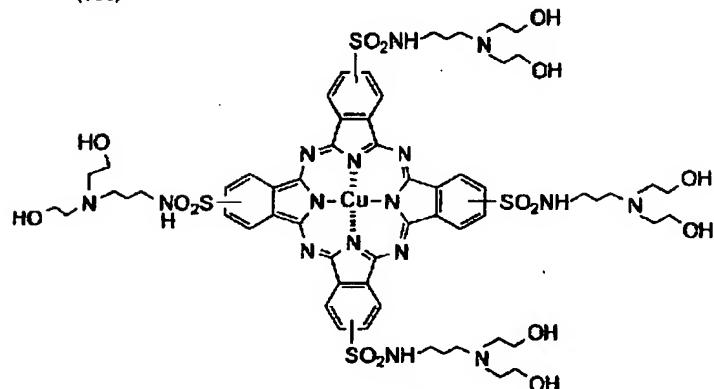
【化12】

例示化合物

(105)



(106)

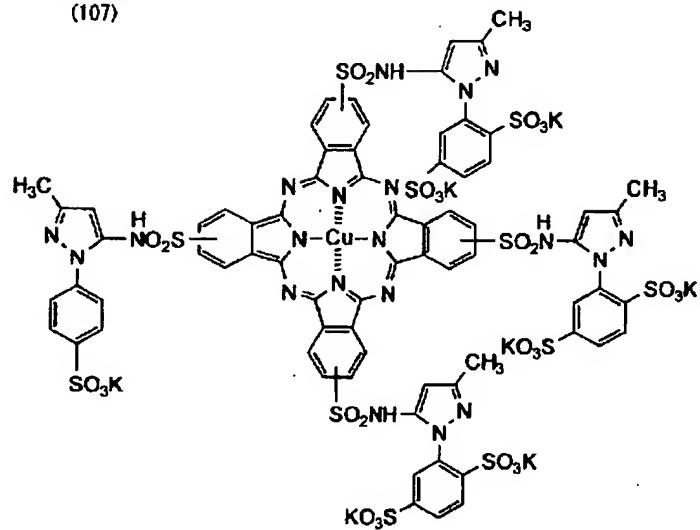


【0176】

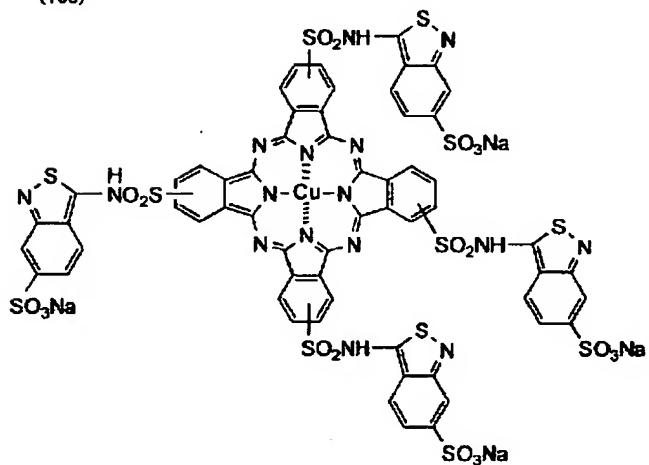
【化13】

例示化合物

(107)



(108)

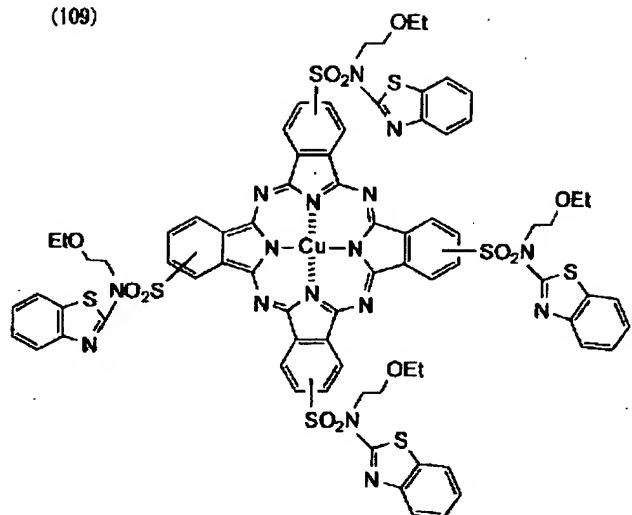


【0177】

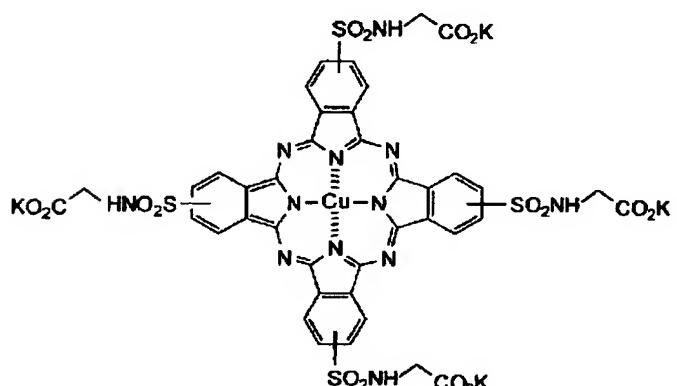
【化14】

例示化合物

(109)



(110)

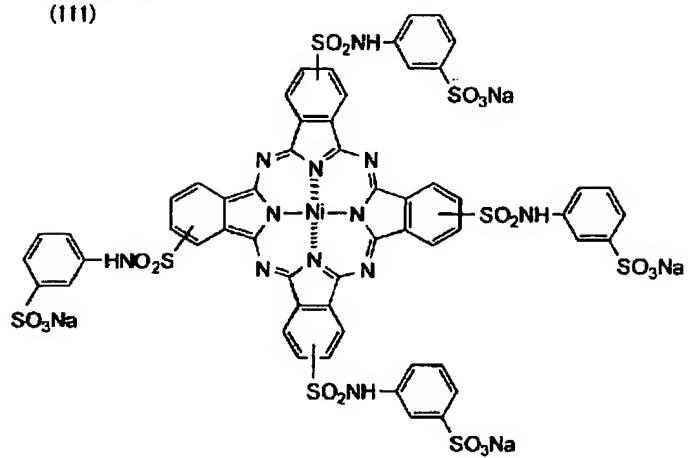


30 【化15】

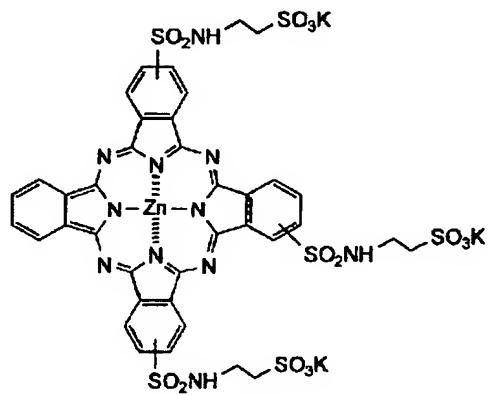
[0178]

例示化合物

(111)

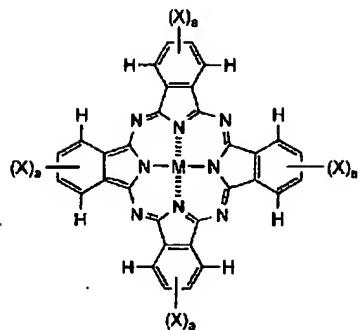


(112)



【0179】

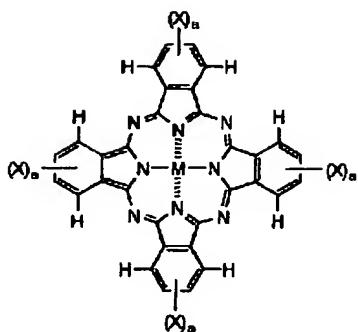
【表1】



化合物 No.	M	X	a
113	Cu		1
114	Cu		1
115	Cu		1
116	Cu		1
117	Cu		1
118	Cu		1
119	Cu		1
120	Cu		1

【0180】

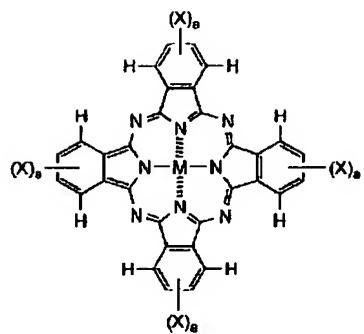
【表2】



化合物 No.	M	X	a
121	Cu		1
122	Cu		1
123	Zn		1
124	Zn		1
125	Zn		1
126	Ni		1
127	Ni		1
128	Ni		1

【0181】

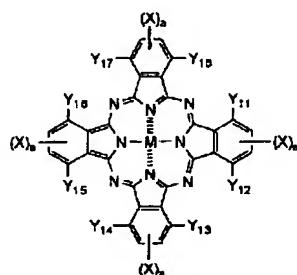
【表3】



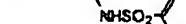
化合物 No.	M	X	a
129	Cu		1
130	Cu		1
131	Cu		1
132	Cu		1
133	Cu		1
134	Cu		1
135	Cu		1
136	Cu		1

【0182】

【表4】



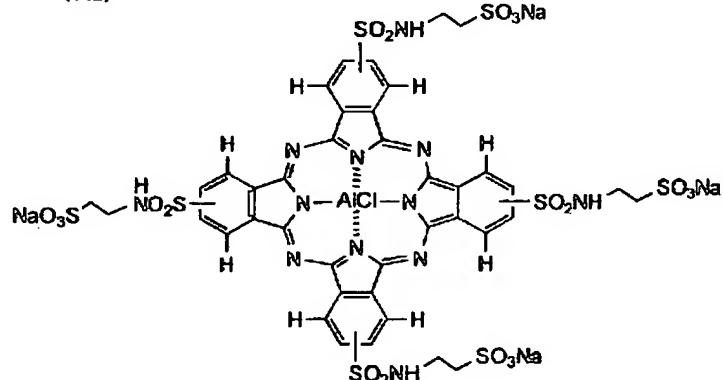
※表中、 (Y_{11}, Y_{12}) 、 (Y_{12}, Y_{13}) 、 (Y_{13}, Y_{14}) 、 (Y_{14}, Y_{15}) の各組みの具体例は、それぞれ独立に頗不同である。

化合物 No.	M	X	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈	a
137	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
138	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
139	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1
140	Cu		Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	Cl, Cl	1
141	Cu		H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1

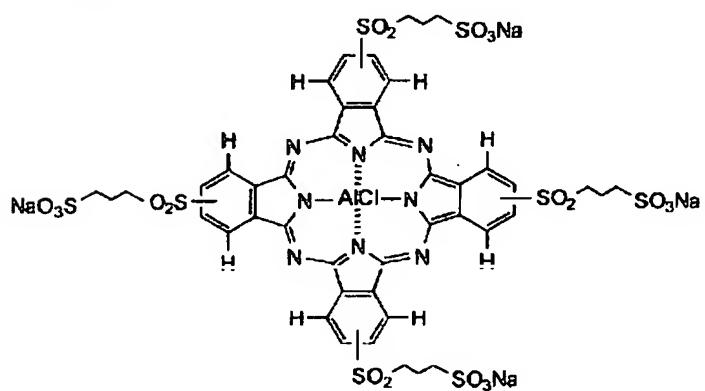
[0183]

* * 【化 16】

(142)



(143)



【0184】前記一般式 (I) で表されるフタロシアニン色素は、前述した特許に従えば合成することが可能で

ある。また、一般式 (II) で表されるフタロシアニン色素は、例えば特願 2001-24352 号に記載の方法

により合成することができる。また、出発物質、色素中間体及び合成ルートについてはこれらにより限定されるものでない。

【0185】本発明の色素の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を初めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4808501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明の色素は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。また、本発明の色素は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態、固体分散状態で使用する事が出来る。

【0186】【インクジェット記録用インク】インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン色素を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0187】前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0188】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1、3-ブロパンジオール、1、2、6-ヘキサントリオール、アビテレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールブロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等

の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50重量%含有することが好ましい。

【0189】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1、2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30重量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0190】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0191】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIの1ないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36

544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0192】前記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオニン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00重量%使用するのが好ましい。

【0193】前記pH調整剤としては前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0194】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25～70mPa・sが好ましい。さらに25～60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0195】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0196】本発明のフタロシアニン色素を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78

491号、同2000-80259号、同2000-62370号に記載のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号に記載のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラーゲル方式、インライン搅拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用

20 インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0197】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例え

40 40

ば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン) 及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン) が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0198】本発明のインクジェット記録用インク100重量部中は、前記フタロシアニン色素を0.2重量部以上10重量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記フタロシアニン色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0199】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【0200】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カブラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようないヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチレン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチノキソノール染料等のようなメチレン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジン染料等を挙げることができる。

【0201】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチレン染料、例えばアツーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノール染料等のようなメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン染料、例

えばジオキサン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0202】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチレン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料等のようなポリメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0203】前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0204】【インクジェット記録方法】本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0205】画像を形成する際に、光沢性や耐水性をえたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0206】以下に、本発明のインクを用いてインクジ

エットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、L B K P、N B K P等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C T M P、C M P、C G P等の機械パルプ、D I P等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて從来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250μm、坪量は10～250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、T Gカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0207】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0208】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用し

て用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0209】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0210】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0211】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15重量%が好ましく、特に3～10重量%であることが好ましい。

【0212】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0213】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び

固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0214】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0215】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオニ化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0216】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0217】本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限ではなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振

動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0218】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0219】実施例1

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

【0220】【インク液Aの組成】

本発明のシアン色素（113）	25.0g
ジエチレングリコール	20g
グリセリン	120g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	230g
2-ピロリドン	80g
トリエタノールアミン	17.9g
ベンゾトリアゾール	0.06g
サーフィノールTG	8.5g
PROXEL XL2	1.8g

【0221】前記フタロシアニン色素を、下記表5に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液BおよびCを作製した。この際に、比較用のインク液として表5中の比較化合物1および2を用いてインク液101および102を作成した。

【0222】色素を変更する場合は、色素の添加量がインク液Aに対して等モルとなるように使用した。染料を2種以上併用する場合は等モルずつ使用した。

【0223】（画像記録及び評価）以上の各実施例（インク液A～C）及び比較例（インク液101、102）40のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表5に示した。なお、表5において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、「温熱保存性」及び「耐オゾンガス性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製：PM-700C）でフォト光沢紙（EPSON社製PM写真紙（光沢）（KA420PSK、EPSON）に画像を記録した後で評価したものである。

【0224】＜色調＞前記フォト光沢紙に形成した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを測定し、これをCIE L*a*b

色空間系に基づいて、a、b*を算出した。JNCのJAPAN Colorの標準シアンのカラーサンプルと比較してシアンとして好ましい色調を下記のように定義した。

【0225】

好ましいa*:-35.9以上0以下、

好ましいb*:-50.4以上0以下

○: a*、b*ともに好ましい領域

△: a*、b*の一方のみ好ましい領域

×: a*、b*のいずれも好ましい領域外

【0226】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0227】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、10秒間脱イオン水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0228】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC.I65)を用いて、キセノン光(85000lx)を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で7*

表5

試料番号	色番号	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性	酸化電位(V vs SCE)
インク液A	113	○	A	A	A	A	A	+1.22
インク液B	116	○	A	A	A	A	A	+1.29
インク液C	122	○	A	A	A	A	A	+1.16
インク液101	比較化合物1	○	B	B	A	A	C	+0.75
インク液102	比較化合物2	○	B	B	B	B	C	+0.83

【0233】

【化17】

*0%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0229】<暗熱保存性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、80°C-15%RHの条件下で7日間試料を保存し、保存前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも色素残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

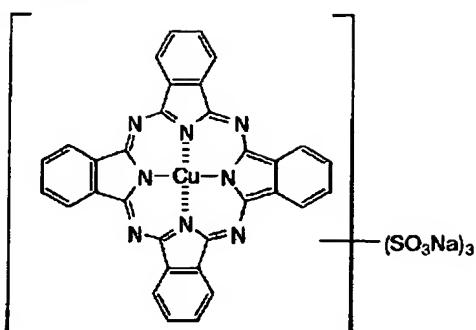
10 【0230】<耐オゾン性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5±0.1ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APP LICCS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0231】表5中の酸化電位の値は、0.1mol dm⁻³の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中(色素の濃度は0.001mol dm⁻³)で直流ポーラログラフィーにより測定した色素の酸化電位の値(v vs SCE)を示す。

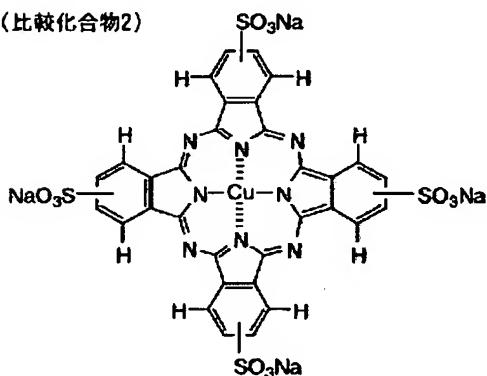
【0232】

【表5】

(比較化合物1)



(比較化合物2)

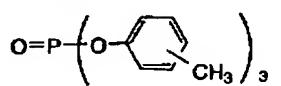


【0234】表5から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性および耐光性並びに耐オゾン性に優れるものであった。特に耐光性、耐オゾン性等の画像保存性に優れるることは明らかである。

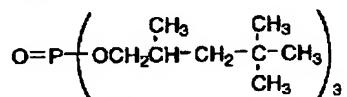
【0235】実施例2

*

(s-2)



(s-11)



【0239】(インク液Eの作製) インク液Dの本発明の色素118を等モルの下記表6の色素に変更した以外は、インク液Dと同様にインク液Eを作製した。

【0240】(画像記録及び評価) インク液D、E及び比較用インク液101、102について下記評価を行った。その結果を下記表6に示す。尚、表6において、

*実施例1で作製した同じカートリッジを、実施例1の同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0236】実施例3

実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850 (CANON社製) のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0237】実施例4

(インク液Dの作製) 本発明の色素118 9.3g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04g、下記高沸点有機溶媒(s-2)4.22g、下記高沸点有機溶媒(s-11)5.63g及び酢酸エチル50ml中に70°Cにて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフュルハイダイザ (MICROFLUIDIX INC) にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気がなくなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465 (Ari Products & Chemicals社) 7g、脱イオン水900mlを添加してインク液Dを作製した。

【0238】

【化18】

「色調」、「紙依存性」、「耐水性」、「耐光性」、「暗熱保存性」、「耐オゾンガス性」、および「酸化電位」の内容はそれぞれ実施例1で述べたものと同じである。

【0241】

【表6】

表6

試料番号	色素番号	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱保存性	耐オゾン性	酸化電位(V vs SCE)
インク液D	118	○	A	A	A	A	A	+1.23
インク液E	104	○	A	A	A	A	A	+1.23
インク液101	比較化合物1	○	B	B	A	A	C	+0.75
インク液102	比較化合物2	○	B	B	B	B	C	+0.83

【0242】表6から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0243】実施例5

実施例4で作製した同じカートリッジを、実施例4の同機にて画像を富士写真フィルム製インクジェットペーパー、20 一フォト光沢紙EXにプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

【0244】実施例6

実施例4で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

【0245】

* 【発明の効果】本発明によれば、1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なフタロシアニン色素を提供し、2) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク組成物、感熱転写型画像形成材料におけるインクシート、電子写真用のトナー、LCDやCCDで用いられるカラーフィルター用着色組成物、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物を提供し、3) 特に、該フタロシアニン色素の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
// C 07 D 487/22

識別記号

F I
B 41 J 3/04

マーク(参考)

101Y

Fターム(参考) 2C056 FC01
2H086 BA55 BA60
4C050 PA13
4H025 AA55 AB02 AB05 AC07
4J039 BC60 BE01 BE02 EA16 EA34
GA24